

No d'ordre 298

Série A — No Série 274

THÈSES

présentées

à la **Faculté des Sciences de l'Université de Paris**
pour obtenir

Le Titre de Docteur de l'Université de Paris

Mention: **SCIENCES**

par

A. STIEBER

1^{re} Thèse:

Contribution à l'Etude du Bore

2^e Thèse:

Propositions données par la Faculté

Soutenues le **29 NOVE 1933** 1933 devant la commission d'examen:

MM. P. PASCAL, Président

G. RIBAUD

L. HACKSPILL

} Examineurs

1933

IMPR. «SOSTRALIB», STRASBOURG.

14, PLACE DE LA CATHÉDRALE

No d'ordre 298

Série A — No Série 274

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

Le Titre de Docteur de l'Université de Paris

Mention: **SCIENCES**

par

A. STIEBER

1^{re} Thèse:

Contribution à l'Etude du Bore

2^e Thèse:

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1933 devant la commission d'examen:

MM. P. PASCAL, Président

G. RIBAUD

L. HACKSPILL

} Examinateurs

1933

IMPR. «SOSTRALIB», STRASBOURG.

14, PLACE DE LA CATHÉDRALE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen
Doyen honoraire

C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
M. MOLLIARD.

*Professeurs honoraire*s

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Émile PICARD.
Rémy PERRIER.
Léon BRILLOUIN.
A. DEREIMS.

Professeurs

E. GOURSAT Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BÉRTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie générale.
Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique math.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
H. ABRAHAM Physique.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.

A. COTTON Physique.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
Charles PÉRÉZ Zoologie.
Léon BÉRTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
P.-A. DANGEARD Botanique.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynam.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
V. AUGER Chimie appliquée.
H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
E. ESCLANGON Astronomie.
L. BLARINGHEM Botanique.
C. MAUGUIN Minéralogie.
A. DENJOY Mathématiques générales.
A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).
H. BÉGIN Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE Théories physiques.
G. RIBAUD Hautes températures.



E. PÉCHARD Chimie (Enseign. P. C. N.).
A. GUILLET Physique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.
G. BRUHAT Physique.
E. DARMOIS Physique.
A. DEBIERNE Radioactivité.
L. DUVOYER Optique appliquée.
M. JAVILLIER Chimie biologique.
L. JOLEAUD Paléontologie.
H. MOUTON Chimie physique.
F. PICARD Zoologie (Évolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY .. Zoologie.
M. FRÉCHET Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
FOCH Mécan. expér. des fluides.

PAUTHENIER ... Physique (P. C. N.).
M^{me} RAMART-LUCAS ... Chimie organique.
CHRÉTIEN Optique appliquée.
FREUNDLER Chimie (P. C. N.).
P. JOB Chimie générale.
LABROUSTE Physique du Globe.
PRENANT Zoologie.
VILLEY Mécanique physique et expérimentale.
BOHN Zoologie (P. C. N.).
COMBES Sciences naturelles (P.C.N.).
GARNIER Mécanique rationnelle.
PÉRES Mécanique des fluides.
HACKSPILL Chimie (P. C. N.).
LAUGIER Physiologie générale.
TOUSSAINT Technique Aéronautique.
M. CURIE Physique (P. C. N.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.

A la mémoire de PAUL SCHUTZENBERGER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A la mémoire de mon Père

A ma Mère

A Monsieur le Professeur

PAUL PASCAL

respectueux hommage.

A mon Maître
Monsieur le Professeur LOUIS HACKSPILL,

hommage de profonde reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU BORE

INTRODUCTION

Le bore pur n'est en général pas connu des chimistes. On doit en rechercher la cause dans la puissante affinité que possède cet élément pour les métalloïdes et les métaux.

Weintraub (1) a préparé pour la première fois un bore fondu presque pur en réduisant par l'hydrogène le chlorure de bore au moyen de l'arc.

Voulant obtenir du bore pur, nous avons, tout en conservant le principe de la réduction du chlorure par l'hydrogène, apporté un certain nombre de modifications au procédé Weintraub.

Il s'agissait avant tout d'avoir du chlorure de bore pur. A cet effet, différentes méthodes de préparation ont été essayées; nous nous sommes arrêtés finalement à la méthode de préparation par action du chlore sur le bore de Moissan. Le chlorure de bore étant purifié, nous avons étudié quelques-unes de ses propriétés.

La méthode de préparation du bore par réduction du trichlorure au moyen de l'hydrogène sous l'action de l'étincelle électrique ou d'un filament incandescent, nous a fourni du bore d'un haut degré de pureté. Nous avons pu montrer que ce bore est cristallisé.

Notre travail se divise en deux parties principales:

- 1° — Etude du chlorure de bore;
- 2° — Etude du bore.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur L. Hackspill, qui a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire. C'est lui qui nous a donné l'idée de ce travail. Ses conseils et ses encouragements nous ont été d'un bien précieux secours.

Nous remercions également Monsieur le Professeur Ribaud, pour les conseils qu'il nous a donné et pour les appareils qu'il a mis gracieusement à notre disposition.

Nous exprimons toute notre gratitude à Monsieur Hocart, pour les analyses aux rayons X, dont il a bien voulu se charger.

Nos remerciements vont aussi aux Fondations Rotschild et Schutzenberger qui nous ont permis de poursuivre ces recherches.

Première Partie

ETUDE DU CHLORURE DE BORE

INTRODUCTION.

Le trichlorure de bore a été préparé pour la première fois en 1809 par Davy (3), en faisant brûler du bore amorphe dans du chlore gazeux. Cette méthode de préparation à partir des éléments est encore aujourd'hui l'une des meilleures et la plus habituellement employée.

A côté de celle-ci, différentes méthodes ont été préconisées (4) comme l'action du bore sur certains composés chlorés.

On peut partir de chlore et composés borés tels que borures et alliages de bore, hydrure et sulfure de bore.

Le trichlorure de bore peut se préparer encore en partant de composés borés et de composés chlorés. On connaît les réactions:



et



De même par action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de bore on obtient du chlorure de bore.

A ces méthodes de préparation, nous avons ajouté quelques autres, que nous étudierons dans la suite. Ce sont:

1° La préparation du chlorure de bore par action du tétrachlorure de carbone sur l'anhydride borique seul ou mélangé à des substances carbonées.

2° La préparation du chlorure de bore par action du chlore sur l'alliage bore-aluminium-cuivre.

3° La préparation du chlorure de bore à partir de bore et chlorures tels que chlorure de fer, chlorure de cobalt, chlorure de nickel, chlorure de chrome, chlorure de cuivre.

4° Nous avons également repris la préparation du trichlorure de bore à partir de chlore et de bore.

Ces différentes méthodes de préparation conduisent généralement à du trichlorure de bore plus ou moins pur. Quelquefois le chlorure de bore formé se combine avec les produits de réaction pour donner des combinaisons doubles, comme c'est par exemple le cas pour la réaction entre le chlore et les borures de manganèse, où l'on n'obtient dans certaines conditions que des chlorures doubles de bore et de manganèse.

En partant de cette propriété que possède le chlorure de bore de former des combinaisons doubles, nous avons étudié successivement:

1° l'action des hydrures AsH_3 et SbH_3 sur le chlorure de bore;

2° l'action du trichlorure de phosphore sur le chlorure de bore;

et nous avons pu mettre en évidence l'existence de combinaisons doubles.

Dans la suite nous allons passer en revue nos méthodes de préparation, et certaines propriétés du chlorure de bore.

MÉTHODES DE PRÉPARATION. DU CHLORURE DE BORE.

Chapitre I.

PRÉPARATIONS DU CHLORURE DE BORE PAR ACTION DU TÉTRACHLORURE DE CARBONE SUR L'ANHYDRIDE BORIQUE SEUL OU MÉLANGE A DES SUBSTANCES CARBONNÉES. ACTION DU TÉTRACHLORURE DE CARBONE SUR L'ANHYDRIDE BORIQUE.

Travaux antérieurs.

Différents auteurs ont essayé d'attaquer l'anhydride borique par le tétrachlorure de carbone.

En 1887, Quantin (5) trouve que l'anhydride borique chauffé au rouge sombre résiste à l'action du tétrachlorure de carbone. De même Meyer (6) à la même époque, signale que l'anhydride borique chauffé dans un four de Glaser n'est pas altéré par les vapeurs de tétrachlorure de carbone. En 1910, Camboulives (7), lui aussi, ne constate pas d'attaque de l'anhydride borique par les vapeurs chlorurantes, à des températures variant de 400° à 600°.

Nous avons pensé qu'en travaillant à des températures plus élevées que celles indiquées par ces auteurs, nous aurions peut-être plus de chance d'obtenir du chlorure de bore.

Méthode de préparation employée.

Notre méthode de préparation du chlorure de bore consiste en principe à faire passer des vapeurs de tétrachlorure de carbone sur de l'anhydride borique chauffé à des températures variant de 600° à 1200°. Les produits de réaction étant condensés et identifiés.

Les appareils qui nous ont servi pour nos essais peuvent être rapportés au type suivant (fig. 1).

Sur un bain-marie, un ballon de distillation en verre, muni d'un entonnoir à robinet contient le tétrachlorure de carbone pur. La courte tubulure latérale du ballon s'adapte à un tube de porcelaine ou de quartz de 2 à 4 cm de diamètre, chauffé au

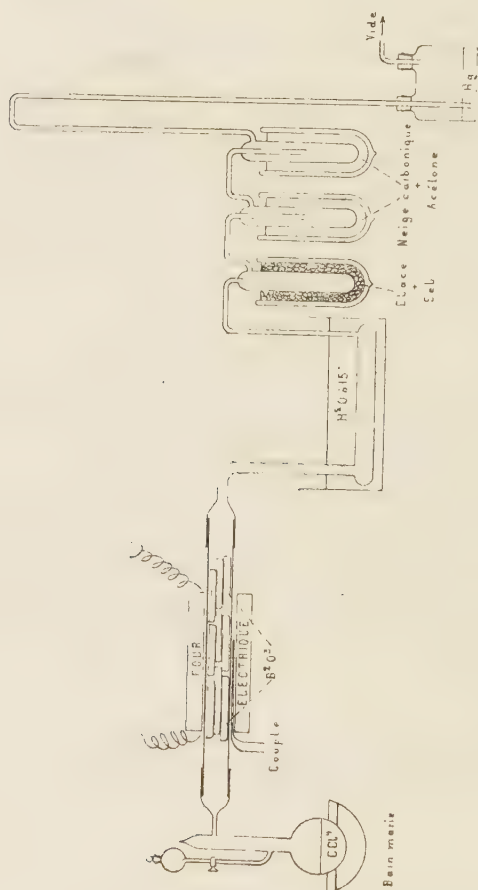


Fig. 1

moyen d'un four électrique sur une longueur d'environ 30 cm. Ce tube contient les nacelles remplies d'anhydride borique fondu. La température est suivie à l'aide d'un couple thermo-électrique placé contre le tube de réaction. A ce tube se rattachent plusieurs condenseurs et un long tube manométrique

plongeant dans du mercure contenu dans un flacon Woulf. Ce dernier peut communiquer soit avec l'air extérieur, soit avec une pompe à vide.

Au cours de nos différentes expériences, nous avons aussi employé au lieu de nacelles remplies d'anhydride borique, des morceaux de quartz et de porcelaine recouverts d'une fine couche de cet anhydride; ou bien encore, nous avons recouvert tout l'intérieur du tube de réaction d'une faible couche d'anhydride borique obtenue en chauffant ce dernier corps dans le tube de réaction jusqu'à fluidité et en imprimant alors au tube maintenu horizontal un mouvement de rotation. Ce dernier procédé n'est pourtant pas à recommander, car souvent il y a attaque du tube par l'acide borique et au refroidissement il se fendille.

Mode opératoire: L'appareil est monté comme l'indique la figure (fig. 1), seul les mélanges réfrigérants sont enlevés et le ballon est vide. On chauffe le four vers 1200° . On envoie un courant d'air sec et chaud à travers l'appareil, jusqu'à séchage complet de celui-ci par l'orifice supérieur de l'entonnoir. Puis on éteint le four et on le laisse refroidir complètement. Ensuite on établit un vide aussi poussé que possible dans l'appareil en aspirant l'air du côté du flacon Woulf à l'aide d'une pompe à vide. On remplace l'air aspiré par de l'hydrogène pur et sec arrivant par l'entonnoir dans l'appareil. On chauffe à nouveau le four et on laisse cheminer encore quelque temps l'hydrogène à travers l'appareil, pour être sûr que toutes traces d'oxygène et d'eau soient chassées. Puis après, on introduit dans le ballon, toujours par l'entonnoir le tétrachlorure de carbone, en ayant soin, de ne pas laisser rentrer d'air. On chauffe le ballon au bain-marie. Les vapeurs de tétrachlorure de carbone passent sur l'anhydride borique contenu dans le tube chauffé de 600° à 1100° . Il y a réaction. Des produits solides se déposent à la sortie du tube et quelquefois le bouchent complètement occasionnant l'interruption de l'opération. Des produits plus volatils sont condensés dans les condenseurs refroidis par de l'eau et les mélanges réfrigérants de glace et sel et de neige carbonique et acétone. Après plusieurs jours, on arrête l'opération; on laisse refroidir le four et le ballon de distillation renfermant le reste de tétrachlorure de carbone. On passe ensuite à l'identification des produits obtenus.

Au cours de nos différents essais, au lieu de remplacer l'air dans l'appareil par l'hydrogène comme nous l'avons vu

plus haut, nous l'avons aussi déplacé par les vapeurs chlorurantes du tétrachlorure de carbone.

Produits obtenus.

Après refroidissement complet de l'appareil, le tétrachlorure de carbone contenu dans le ballon de distillation est coloré en jaune. En l'ouvrant, on constate l'odeur suffocante du chlore qui, dissout dans le chlorure de carbone, lui communique cette couleur jaune. En distillant le liquide, on constate, après départ du chlore, qu'il passe presque intégralement vers 76° , point d'ébullition du tétrachlorure de carbone. Quand tout le liquide a passé, il reste au fond du ballon un résidu solide blanc cristallisé, qui se sublime et dont le point de fusion est alors de 185° . Ce solide d'une odeur camphrée est insoluble dans l'eau, mais soluble dans différents solvants organiques: éther, alcool, tétrachlorure de carbone. Porté dans la flamme d'un bec Bunsen, ce solide blanc la rend éclairante par suite de libération de particules de carbone et on sent l'odeur du chlore. Pour ces raisons, nous pouvons admettre, que ce solide blanc n'est autre que le perchloréthane dont il possède les propriétés, y compris le point de fusion (Cl_6C_2 : P. F. = 185°).

Passons maintenant aux produits restés dans le tube de réaction. En l'ouvrant, on constate la présence d'une atmosphère de chlore. Par endroit, les nacelles, l'anhydride borique et l'intérieur du tube lui-même, sont recouverts d'une substance noire ayant l'apparence du carbone. Cette couche noire est très mince et n'a généralement que quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur. Elle est formée, en grande partie de graphite reconnaissable à sa faible dureté et à la trace grisâtre qu'il laisse après frottement sur le papier. Cette substance noirâtre riche en carbone et produits carbonés, brûle dans un courant d'oxygène en donnant du gaz carbonique précipitant dans l'eau de baryte, le carbonate de baryum insoluble. Quant à l'anhydride borique? Il ne semble être attaqué que superficiellement, sa surface présente des couleurs allant du jaune au noir attribuable à l'attaque et à l'emprisonnement des corps réagissants. A la sortie du tube, à côté de ces substances noires et brunes, formées surtout de carbone et produits carbonés, il s'est déposé un corps solide blanc, formé en grande partie par du perchloréthane (P. F. = 185°). Ce solide blanc a été entraîné par les vapeurs jusque dans les condenseurs.

Dans le premier condenseur, relié au tube de réaction et refroidi par de l'eau, on trouve à côté de quantités notables

de cristaux de perchloréthane (P. F. = 185°) un liquide jaunâtre formé en grande partie de tétrachlorure de carbone (P. E. = 76°) contenant en dissolution de l'oxychlorure de carbone, du chlorure de bore et du chlore. En portant ce liquide à l'ébullition, il y a d'abord départ de ces produits dissous. On les condense dans le mélange réfrigérant de neige carbonique-acétone. En distillant le condensat obtenu, le chlore part le premier vers -33° , puis l'oxychlorure de carbone reconnaissable à son odeur bout vers 8° ; le chlorure de bore passe ensuite; finalement il ne reste que des traces de tétrachlorure de carbone. — Dans le deuxième condenseur refroidi par le mélange réfrigérant de glace et sel, il s'est condensé surtout du chlorure de bore et aussi de l'oxychlorure de carbone en quantités plus faibles. Ces deux chlorures sont difficiles à séparer par distillation en raison du voisinage de leurs points d'ébullition. Dans les condenseurs refroidis par le mélange réfrigérant neige carbonique-acétone, on a un condensat très abondant de chlore liquide.

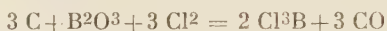
Dans tous ces condenseurs, on constate la présence de produits solides entraînés du tube de réaction par le courant de gaz et de vapeur produit dans l'appareil. Les nuances de ces produits vont du noir au blanc en passant par le brun et le jaune. Ce sont les mêmes produits que ceux que nous avons déjà rencontré dans le tube de réaction, et qui sont formés comme nous l'avons vu de carbone, produits carbonés à aspect résineux et de perchloréthane.

Résultats et discussion.

Les principaux produits que nous avons mis en évidence, sont à côté du tétrachlorure de carbone et de l'anhydride borique qui ne sont pas entrés en réaction, le chlorure de bore, le chlore, le perchloréthane, l'oxychlorure de carbone, des produits à aspect résineux riches en carbone et du carbone à aspect graphitique.

C'est un fait connu que le carbone, le perchloréthane, le chlore, sont des produits de pyrogénéation du tétrachlorure de carbone. Des essais réalisés avec du tétrachlorure de carbone dans les mêmes conditions que les précédentes expériences, mais en absence d'anhydride borique, nous ont permis de vérifier ce fait.

Le chlorure de bore et l'oxychlorure de carbone auraient pris naissance dans l'attaque de l'anhydride borique par le tétrachlorure de carbone ou par ses produits de pyrogénéation. Les quantités obtenues de chlorure de bore et d'oxychlorure de carbone sont minimales. Les réactions qui leur donnent naissance peuvent s'expliquer de la façon suivante: le tétrachlorure de carbone est d'abord décomposé par la chaleur en chlore, carbone et substances carbonnées. Ces corps réagiraient ensuite superficiellement avec l'anhydride borique suivant la réaction (6) bien connue:



Mais nous avons constaté dans nos expériences que nous nous trouvions toujours en présence d'un grand excès de chlore, qui peut réagir avec l'oxyde de carbone; on aurait donc:



Les deux chlorures obtenus Cl_3B et Cl_2CO sont toujours souillés d'autres produits de réaction et la séparation du chlorure de bore devient chose difficile. Ce dernier chlorure s'obtient toujours plus ou moins impur. Aussi la préparation du chlorure de bore par cette méthode au tétrachlorure de carbone n'est pas recommandable.

ACTION DU TÉTRACHLORURE DE CARBONE SUR L'ANHYDRIDE BORIQUE EN PRÉSENCE DE SUBSTANCES CARBONNÉES.

Pour diminuer la quantité de chlore obtenue dans nos essais précédents et pour augmenter en même temps le rendement en chlorure de bore, nous avons pensé de faire réagir le tétrachlorure de carbone sur un mélange d'anhydride borique et de substances carbonnées. Comme substances carbonnées, nous avons employé du charbon de bois, du brai, du golaz. Ces différents corps ont été fondus directement avec l'anhydride borique, ou encore ont été entraînés par le tétrachlorure de carbone sur cet anhydride. L'appareil utilisé pour les différents essais est du même type que celui décrit précédemment (fig. 1). Nous avons aussi travaillé autant que possible dans les mêmes conditions que dans les expériences précédentes. Les produits que nous avons recueillis, ne diffèrent que peu de ceux obtenus dans les opérations précédentes. Nous avons pourtant pu constater une dimi-

nution notable de chlore libre et une forte augmentation de chlorure de bore.

Il saute aux yeux que cette méthode de préparation revient au fond à celle décrite par différents auteurs (8) et qui consiste à faire réagir du chlore sur l'anhydride borique en présence de carbone car on sait et nous l'avons pu constater que la chaleur décompose le tétrachlorure de carbone avec libération de chlore et de carbone.

Cette méthode de préparation du chlorure de bore que nous avons essayée n'est pas recommandable pour obtenir du chlorure de bore pur, surtout pour la raison citée dans la partie précédente: On a toujours un mélange de produits difficilement séparables, où le chlorure de bore n'entre en général qu'en faible proportion.

- - - - -

Chapitre II.

PRÉPARATION DU CHLORURE DE BORE PAR ACTION DU CHLORE SUR L'ALLIAGE BORE-ALUMINIUM-CUIVRE.

Introduction:

Despretz (9) en 1826 signale déjà qu'il a préparé du chlorure de bore en faisant arriver à une température élevée du chlore sec sur du borure de fer.

Hoffmann (10), en étudiant l'action du chlore sur quelques borures chauffés au rouge, trouve que le ferro-bore donne naissance à du chlorure de bore et à des chlorures doubles de fer et de bore; le mangano-bore ne fournit que des produits solides constitués en grande partie par des chlorures doubles de bore et de manganèse.

En chauffant vers 500°, différents alliages de bore et de fer dans un courant de chlore, Mazzetti et de Carli (11) ont obtenu du chlorure de bore avec un rendement presque théorique.

Disposant d'alliages renfermant du bore, de l'aluminium et du cuivre, il était tout indiqué d'essayer par des méthodes analogues la préparation du chlorure de bore.

Nature de l'alliage employé.

Marsden a décrit en 1880 (12) un alliage de bore, silicium et cuivre, dans lequel il admet l'existence d'un composé défini B^2Cu^3 . Il l'a obtenu par fusion du cuivre avec un excès de bore amorphe dans un creuset de porcelaine. Ce borure d'un poids spécifique de 8,116, serait plus dur que le bronze; bien que cassant, il se laisserait pourtant travailler au marteau. Marsden, en analysant ce produit, a trouvé les chiffres suivants:

$$Cu = 79,75\%$$

$$Si = 10,84\%$$

Par différence, il a trouvé $B = 9,41\%$.

Par déduction du silicium, il a calculé la formule B^2Cu^3 :

	trouvé	calculé
Cu	89,44 %	89,80 %
B	10,55 %	10,19 %

Il est inutile d'insister sur la valeur de cette conclusion.

Le produit que nous avons utilisé, ne paraît pas correspondre à ce soit disant borure de cuivre; il nous a été fourni par la Gev. G. Blackwell Sons et Co. Ltd, Liverpool. Il a l'apparence cristalline. Sa teneur en bore est voisine de 13%, mais il contient en outre 10% à 15% d'aluminium. Des essais que nous avons entrepris en vue de combiner directement le bore et le cuivre aux environs de 1100° , n'ont pas été couronnés de succès. Le produit commercial utilisé est attaqué par l'eau régale chaude et par l'acide nitrique concentré et chaud. Ce solide cristallisé chauffé au rouge, s'attaque également par le chlore comme nous le verrons dans la suite.

Action du chlore sur l'alliage bore-aluminium-cuivre.

En chauffant l'alliage bore-aluminium-cuivre à des températures voisines de 700° dans un tube de quartz traversé par un courant de chlore, il se forme plusieurs produits de réaction.

Dans le tube en quartz où la réaction a lieu, il reste des produits solides dont la plus grande partie est formée d'un corps ayant l'apparence du cuivre.

Des produits volatils de consistance solide se déposent à l'extrémité du tube de quartz et en partie dans le tube en U qui s'y rattache.

Les vapeurs sortant de l'appareil colorent la flamme en vert. En les condensant à -80° dans des tubes condenseurs placés à la suite du tube en U, on obtient un liquide presque incolore.

Produits de réaction obtenu au rouge:

Produits liquides:

Les vases de condensation, comme nous l'avons indiqué, contiennent un produit liquide. Nous avons pensé que ce liquide est essentiellement du trichlorure de bore. Les propriétés qui

nous le font admettre, sont les suivantes: Le liquide est très mobile et fume fortement à l'air. L'eau le décompose violemment avec libération d'une grande quantité de chaleur. Dans la solution obtenue, on peut mettre en évidence l'acide chlorhydrique et l'acide borique. Le liquide condensé est en outre très volatil; il bout à la température ordinaire. Le gaz qui se dégage, colore la flamme du bec Bunsen en vert. Avec le gaz ammoniac bien sec, le produit condensé à -80° se combine en donnant naissance à un corps solide blanc.

Produits solides:

Comme nous l'avons dit plus haut dans le tube en U et à l'extrémité du tube en quartz, il s'est déposé des produits solides. Ces produits ont des nuances diverses, allant du brun au blanc. Le produit blanc est formé de chlorure d'aluminium et de chlorure cuivreux. Ce solide blanc se forme abondamment au début de la réaction. Le produit brun obtenu en plus petites quantités est formé de chlorure cuivrique. Ces chlorures se forment en telle abondance, que souvent ils bouchent la sortie du tube de réaction et occasionnent l'interruption de l'opération.

Voyons maintenant les produits restés dans le tube de réaction. Après décomposition de l'alliage bore-aluminium-cuivre, le tube de chauffe en quartz est ouvert. Il est tapissé sur toute sa surface intérieure d'une mince couche de cuivre métallique où, par endroit, s'attachent d'assez gros morceaux compacts de cuivre. Aussi, on est tenté d'admettre que le chlore s'est combiné de préférence au bore de l'alliage bore-aluminium-cuivre, en donnant du chlorure de bore. La réaction dégageant de la chaleur a suffi pour porter localement la température au-dessus du point de fusion du cuivre qui, fondu, donnait naissance à ces gros morceaux. Par la présence du cuivre métallique s'explique aussi la formation du chlorure cuivreux et cuivrique. En effet, il est bien connu, qu'en faisant passer du chlore sur du cuivre chauffé, on obtient un mélange de chlorure cuivreux et cuivrique (13).

Conclusion.

Ainsi vers la température de 700° , et dans les conditions indiquées précédemment, le chlore se combine au bore de l'alliage bore-aluminium-cuivre, avec mise en liberté de cuivre métallique et formation de chlorure de bore. A côté, on obtient aussi les chlorures de cuivre et d'aluminium anhydres. Cette méthode de préparation du chlorure de bore a l'avantage de donner un produit presque toujours exempt de chlore, et l'inconvénient de fournir des chlorures de cuivre et d'aluminium en assez grande quantité, bouchant souvent la sortie du tube de réaction.

Chapitre III.

PRÉPARATION DU CHLORURE DE BORE A PARTIR DE BORE ET DE CHLORURES MÉTALLIQUES.

Introduction:

En 1858, Wöhler et Sainte-Claire Deville (14), signalent dans les Annales de Chimie et de Physique, que les chlorures de mercure, de plomb et d'argent chauffés avec du bore amorphe, donnent naissance à du chlorure de bore. Plus tard, en 1895, Moissan (15), trouve que les chlorures alcalins, les chlorures alcalino-terreux, le chlorure de zinc et le chlorure de plomb, ne sont pas attaqués au rouge par le bore. Mais, par contre, il y a réaction vers 700° entre le bore et le protochlorure de mercure avec libération de vapeurs de mercure et de chlorure de bore. Nous avons d'une manière analogue préparé du chlorure de bore en faisant réagir au rouge différents chlorures sur du bore de Moissan.

Préparation du chlorure de bore.

Du bore de Moissan bien sec (5 à 10 gr. environ), mélangé intimement à un chlorure anhydre (10 gr. environ), sont mis dans un tube à essai en matière réfractaire. On recouvre le mélange d'une faible couche de bore et on introduit le tube contenant ce mélange dans la partie inférieure d'un long tube de quartz transparent fermé à ce bout et disposé presque verticalement. On chauffe la partie inférieure du tube au moyen d'un four électrique à des températures variant de 600°—1200°, la température étant suivie au moyen d'un couple thermo-électrique, placé contre la partie chauffée du long tube de quartz. Souvent on constate qu'il y a réaction; des vapeurs se dégagent et sortent par la partie supérieure du tube de quartz transparent, muni d'un tube à dégagement. Ce dernier plonge dans un condenseur, refroidi par le mélange réfrigérant de neige carbonique et acétone, où les vapeurs viennent se condenser. Quelquefois des produits volatils solides se déposent dans les parties froides du long tube de quartz transparent et dans le tube à dégagement. En général, quand le dégagement des produits volatils a cessé, on éteint le four. Le tube refroidit, on ouvre l'appareil et on

analyse les produits obtenus. Comme notre but principal consistait à préparer du chlorure de bore, nous nous sommes occupé surtout des produits liquides condensés où nous avons des chances de le rencontrer; nous avons quelque peu négligé d'analyser les produits secondaires généralement solides qui prennent naissance dans les différentes réactions.

Nous avons pu constater, comme Moissan, que les chlorures alcalins et les chlorures alcalino-terreux chauffés en présence d'un excès de bore jusqu'à des températures pouvant atteindre 1000° , ne fournissent pas de chlorure de bore en quantités appréciables. Il en est de même pour les chlorures: Cl^2Zn , Cl^2Mn , Cl^3Al , Cl^2Cd , Cl^2Sn .

Au contraire, en chauffant du chlorure ferrique Cl^3Fe avec du bore de Moissan vers 800° , on constate qu'une partie du chlorure se sublime, tandis que du chlorure de bore formé se condense à -80° en un liquide coloré en jaune par du fer.

De même le chlorure de chrome Cl^3Cr , chauffé en présence d'un excès de bore de Moissan vers 800° , réagit avec ce dernier. Il y a formation de chlorure de bore.

Du chlorure de nickel Cl^2Ni (5 gr.), mélangé intimement à du bore de Moissan (5 gr.), est chauffé pendant 6 heures à 1000° . Déjà vers 500° , il y a formation de chlorure qui se condense en un liquide incolore. La quantité de chlorure de bore obtenue est dans ce cas 1 cm^3 environ. Dans les parties froides du tube de chauffe, on constate un dépôt blanchâtre. Dans le tube à essai, il reste le culot formé de l'excès de bore de Moissan et une substance à aspect métallique non magnétique, pouvant être un borure de nickel non magnétique. Par contre, si on chauffe 5 parties de chlorure de nickel et 1 partie de bore de Moissan à 700° — 800° pendant 10 minutes, on obtient également du chlorure de bore et il reste au fond du tube de chauffe une substance grise métallique attirable par l'aimant formé probablement de nickel ou d'un borure de nickel magnétique.

Chlorure de cobalt et bore de Moissan: En chauffant vers 800° , un mélange intime de 5 gr. de chlorure de cobalt Cl^2Co et de 3 gr. de bore de Moissan, on constate la formation de vapeurs de chlorure de bore condensable à la température de la neige carbonique sous forme d'un liquide incolore (1 cm^3 environ). En même temps des produits blanc-bleuâtres se subliment et se déposent dans les parties froides de l'appareil. Dans le tube

de réaction, il reste un produit noir-grisâtre, formé de bore et d'une substance fortement magnétique formée probablement de borure de cobalt.

Chlorure cuivrique et bore de Moissan: En chauffant un mélange intime de chlorure cuivrique (5 gr.) et du bore de Moissan (5 gr.) jusqu'à des températures de 1000°, on constate d'abord un faible dégagement de vapeurs acides. Puis, vers 500°, des fumées épaisses de chlorure de bore commencent à se former. En augmentant la température, des vapeurs en quantités de plus en plus fortes se dégagent et se condensent dans le condenseur en un liquide incolore que nous avons déterminé étant du chlorure de bore. En même temps des produits blancs et bruns se subliment, formés de chlorure cuivreux et cuivrique. A 1000°, on ne constate plus de dégagement sensible de vapeurs condensables à la température de la neige carbonique. Le culot obtenu formé d'un excès de bore contient des particules de cuivre métallique provenant de la réduction des chlorures de cuivre par le bore. La quantité totale de liquide obtenu dans cette réaction peut-être évaluée à 1cm³. Il est formé en grande partie de chlorure de bore.

Conclusion.

La préparation du chlorure de bore à partir de bore et chlorures métalliques, présente peu d'intérêt pratique. Les seuls chlorures qui, chauffé en présence d'un excès de bore, nous ont donné un bon rendement en chlorure de bore sont le Cl³Fe, le Cl³Cr, le Cl²Co, le Cl²Ni et le Cl²Cu. Ce sont ceux qui peuvent facilement se dissocier.

Chapitre IV.

PRÉPARATION DU CHLORURE DE BORE

A PARTIR DE CHLORE ET BORE.

La préparation du chlorure de bore par action du chlore sur du bore à chaud est fréquemment employée et généralement dans les cas où l'on veut préparer des notables quantités de ce chlorure. Vu que les méthodes que nous avons employées précédemment, nous donnaient en général de faibles quantités de chlorure de bore, nous avons également adopté la méthode de préparation du chlorure de bore à partir des éléments.

Pour la préparation du bore, nous nous sommes adressé aux méthodes de réduction de l'anhydride borique par les métaux et plus spécialement à la réduction de l'anhydride borique par le magnésium suivant la méthode de Moissan. Une difficulté de cette méthode de préparation consiste en la pulvérisation de l'anhydride borique fondu au creuset. Pour contourner cette difficulté, nous nous sommes adressés à la viscosité que possède l'anhydride aux températures élevées. Nous l'avons filé à chaud sur un cylindre de cuivre ou de verre dans une atmosphère aussi sèche que possible pour empêcher pendant l'opération de filage ou de rubanage sa rehydratation. Suivant la viscosité, nous avons obtenu en rouleaux des fils et des lames plus ou moins épais, se laissant facilement pulvériser soit au mortier soit au broyeur à boulets. L'anhydride borique finement broyé est mélangé intimement à du magnésium en tournure très fine dans les proportions indiquées par Moissan, soit une partie de magnésium pour trois parties d'anhydride borique. Le mélange est introduit dans le même creuset en matière réfractaire qui nous a servi à la fusion de l'anhydride borique et dont les parois sont restées recouvertes d'une couche de celui-ci de quelques millimètres d'épaisseur. Le mélange contenu dans le creuset est recouvert à la partie supérieure d'une couche de B_2O_3 . Puis, le creuset fermé par son couvercle, est introduit dans le four chauffé préalablement à 1000° . Au bout d'un certain temps (10 minutes), la réaction s'annonce généralement par un bruit d'explosion caractéristique. Après réaction, on sort le creuset. On détache le culot en jetant les parties extérieures, pouvant contenir des impuretés provenant de l'attaque des parois du creuset. L'intérieur du culot généralement brun est broyé fine-

ment. La poudre obtenue est traitée par de l'eau bouillante et de l'acide chlorhydrique jusqu'à épuisement de l'acide borique. Le résidu brun est lavé à l'eau distillée puis séché à chaud dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. L'analyse de différents échantillons de bore ainsi préparé, nous a fourni des valeurs variant entre 63% et 71% de bore total. Des précautions toutes spéciales sont indispensables pour obtenir un bore à 95%.

Le bore, ainsi obtenu, est pastillé, puis traité à chaud par du chlore, soit dans un tube vertical en quartz (fig. 2), soit dans

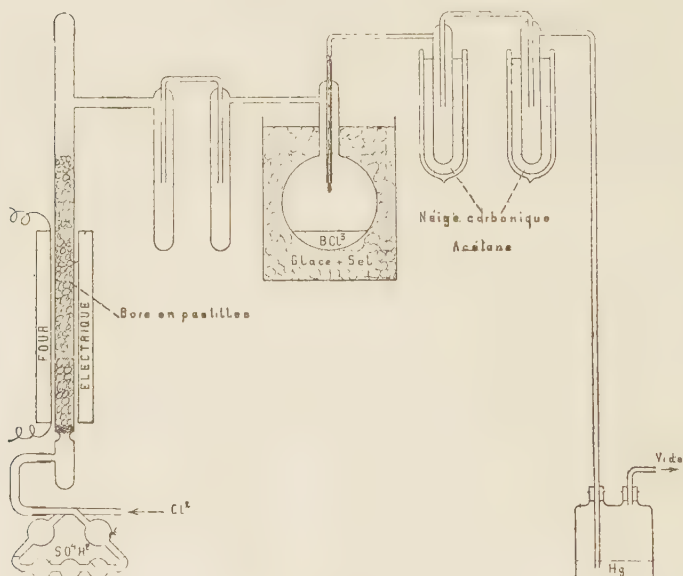


Fig. 2

un tube presque horizontal en porcelaine. Suivant la température de chauffe et la vitesse du courant gazeux, on obtient un condensat de chlorure de bore incolore ou coloré en jaune par du chlore. Ce dernier est éliminé par un traitement au mercure. Puis on passe à la distillation fractionnée du produit. Le chlorure de bore bout à 13° . L'analyse nous a fourni

Cl trouvé = 90,45 pour 100

Cl calculé = 90,76 pour 100

De cette façon, nous avons préparé près de 2 litres de chlorure de bore.

Remarque: Au cours d'une préparation, il nous est arrivé que l'appareil a explosé avec violence. Nous n'avons pas pu déterminer la cause de cet accident. Une autre fois, un ballon contenait tout près d'un litre de chlorure de bore qui venait d'être préparé; il fut scellé et abandonné dans un coin du laboratoire. Quelques semaines après, le ballon explosait. La température ne pouvait jamais être supérieure à 20°. A cette température, la tension de vapeur du chlorure de bore ne dépasse pas 1,5 atm.; mais il est possible que du chlore ou de l'acide chlorhydrique dissous se soient dégagés lentement.

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS. DU CHLORURE DE BORE.

Chapitre I.

ACTION DE QUELQUES HYDRURES SUR LE CHLORURE DE BORE.

INTRODUCTION.

Le chlorure de bore se combine avec certains hydrures, tels que l'ammoniac et l'hydrogène phosphoré. On connaît la combinaison $2 \text{Cl}^3\text{B}. 3 \text{NH}^3$, étudiée par Martius (16) en 1894 et entrevue déjà par Berzélius (17) vers 1824. En 1890, Besson (18) signale, dans les Comptes rendus deux autres combinaisons correspondant, l'une à la formule $2 \text{Cl}^3\text{B}.9 \text{NH}^3$ et l'autre à la formule $\text{Cl}^3\text{B}.\text{PH}^3$. Nous avons complété la liste de ces combinaisons en étudiant d'une part l'action de l'hydrogène arsénié et d'autre part celle de l'hydrogène antimonié sur le chlorure de bore.

ACTION DE L'HYDROGÈNE ARSÉNIÉ SUR LE CHLORURE DE BORE.

A la température ordinaire et même à -80° , l'hydrogène arsénié et le chlorure de bore sont des liquides, leurs points de fusion étant respectivement de $-113^\circ,5$ et -107° . A la température ordinaire l'hydrogène arsénié bien sec ne semble pas réagir avec le chlorure de bore. Mais une combinaison solide semble se produire, si l'on travaille à des températures relativement basses, aux environs de -80° . On obtient alors un corps solide correspondant sensiblement à la formule $\text{Cl}^3\text{B}.\text{AsH}^3$ comme l'ont montré de nombreuses analyses.

Préparation du composé nouveau.

Appareil: L'appareil qui nous a servi pour nos essais, se compose essentiellement d'un générateur d'hydrogène arsénié rattaché à des appareils sécheurs de gaz constitués par un condenseur à vapeur d'eau, refroidi par le mélange réfrigérant de glace et sel, auquel se rattache successivement six tubes sécheurs à chlorure de calcium et à anhydride phosphorique. Ensuite viennent des tubes refroidis par le mélange réfrigérant

neige carbonique et acétone, dans lesquels se condense l'hydrogène arsénié. Ces tubes sont rattachés des deux côtés aux restes de l'appareil par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies permettant d'introduire dans l'appareil suivant les besoins de l'hydrogène purifié provenant d'une bombe. A la suite de ces tubes condenseurs d'hydrogène arsénié se place l'appareil de préparation proprement dit, monté comme l'indique la figure (fig. 3). Il est formé essentiellement de deux parties cylindriques

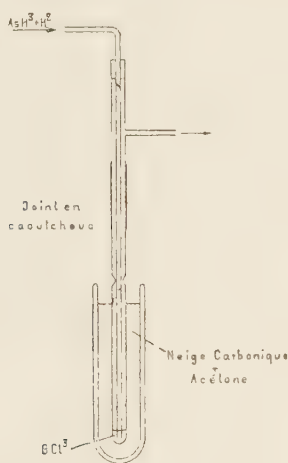


Fig. 3

réunies par un joint en caoutchouc. La partie inférieure refroidie à -80° est formée par un tube en verre avec étranglement pesé préalablement à vide et contenant une quantité déterminée de chlorure de bore (1 cm^3 environ). La partie supérieure est constituée par un cylindre vertical en verre fermé en haut par un bouchon en caoutchouc dans lequel s'engage un tube d'entrée des gaz. Ce tube peut glisser à frottement doux à l'intérieur du bouchon et descend jusqu'au fond de l'appareil de préparation et porte à sa partie inférieure des trous latéraux pour éviter le bouchage du tube. Le cylindre en verre avec son bouchon traversé par ce tube d'entrée des gaz est muni en outre d'un tube latéral de sortie où se rattache un flacon barboteur, contenant du mercure et faisant joint contre l'atmosphère extérieure.

Mode opératoire. L'appareil, étant monté comme nous venons de le voir, on remplace l'air par de l'hydrogène pro-

venant d'une bombe et entrant dans l'appareil par l'un des robinets à 3 voies. La purge terminée et l'étanchéité de l'appareil étant constatée, on fait arriver de l'hydrogène arsénié. L'hydrogène arsénié est préparé par action ménagée de l'acide sulfurique 1 à 1 sur l'arséniure de zinc. L'hydrogène arsénié sort de l'appareil générateur, traverse les tubes sécheurs où il abandonne toute son humidité. Il passe ensuite dans les condenseurs où à -80° il se liquéfie. Une partie est entraînée dans le tube de préparation contenant le chlorure de bore, soit par le courant d'hydrogène provenant de la réaction entre l'arséniure de zinc et l'acide sulfurique, soit par le courant d'hydrogène purifié provenant d'une bombe. Il y a réaction, un produit blanc solide se forme. Quand tout est solide, on laisse circuler pendant quelques heures encore le courant gazeux hydrogène-hydrogène arsénié, puis de l'hydrogène seul sur le produit solide blanc, agité de temps en temps à l'aide du tube adducteur, fonctionnant en même temps comme agitateur. On arrête ensuite le courant gazeux, on établit une légère souspression dans l'appareil. On scelle le tube, contenant le produit préparé, à l'étranglement en ayant soin de soulever d'abord au-dessus de ce rétrécissement le tube d'entrée des gaz. Le tube scellé est pesé tout de suite revenu à la température ordinaire. Connaissant le poids du tube avant et après scellement, on déduit le poids du solide formé. Pour une deuxième préparation, on rattache à la partie inférieure de l'appareil de préparation un tube identique au précédent et contenant comme lui du chlorure de bore. On purge par l'hydrogène provenant de la bombe, puis on entraîne de nouveau à l'aide du courant d'hydrogène, de l'hydrogène arsénié sur le chlorure de bore etc. On obtient ainsi à -80° un produit solide blanc qui, si on opère avec soin, est presque toujours exempt d'arsenic métallique.

Propriétés.

Le produit solide obtenu cristallise en prismes blancs. Il est peu stable. Il se décompose avant de fondre déjà vers la température de -40° en hydrogène arsénié et chlorure de bore. En tube scellé à la température ambiante ce corps laisse déposer de l'arsenic brun-noir miroitant. Au bout de quelques semaines, la combinaison $\text{Cl}^3\text{B}.\text{AsH}^3$ s'est décomposée complètement en chlorure de bore, arsenic et hydrogène. La pression engendrée suffit souvent à faire éclater les tubes. Avec l'eau la combinaison est détruite avec formation d'acide borique, d'acide chlorhydrique et d'hydrogène arsénié, en même temps, il se dépose de petites quantités d'arsenic. — L'analyse du pro-

duit se fait de la façon suivante: Le tube scellé contenant un poids déterminé du composé solide est refroidi à la température de l'air liquide. On l'ouvre et on l'introduit dans un tube, refroidi préalablement, de l'appareil de décomposition traversé par un courant d'hydrogène. Les produits de décomposition de la combinaison sont entraînés par le courant d'hydrogène. Le bore et le chlore sont fixés par une solution de potasse caustique (solution I), contenue dans des tubes absorbeurs. Pour l'absorption de l'hydrogène arsénié, on se sert de barboteurs Liebig à boules placés après les absorbeurs à potasse et remplis d'acide nitrique concentré. Tout l'arsénic déposé sous forme métallique est filtré, dissout dans l'acide nitrique concentré et réuni à la solution nitrique précédente (solution II). On dose le chlore et le bore dans la solution I. Pour doser l'arsénic, on réunit des portions déterminées des solutions I et II; la solution nitrique résultante est évaporée à sec. On reprend par l'eau et on dose l'arsénic sous forme de pyroarséniate de magnésium. Nos meilleures analyses ont donné les résultats suivants:

	Composition calculée pour la formule $\text{Cl}^3\text{B.AsH}^3$	trouvé		
B %	5,58	5,57	5,68	5,86
Cl %	54,48	54,91	54,74	55,76
As %	38,39	37,82	38,03	36,93
H %	1,54	—	—	—

Le composé nouveau correspond donc sensiblement à la formule brute $\text{Cl}^3\text{B.AsH}^3$.

ACTION DE L'HYDROGÈNE ANTIMONIÉ SUR LE CHLORURE DE BORE.

Comme pour l'hydrogène arsénié, nous avons pensé que l'hydrogène antimonié peut se combiner, d'une façon analogue, au chlorure de bore. L'appareil que nous avons utilisé en vue de sa préparation est tout à fait analogue à celui utilisé pour la préparation du corps $\text{Cl}^3\text{B.AsH}^3$. L'hydrogène antimonié a été préparé par action de l'acide sulfurique dilué sur l'alliage zinc-antimoine. Nous avons pu condenser de faibles quantités d'hydrogène antimonié. En l'entraînant par l'hydrogène sur le chlorure de bore, nous avons cru constater la formation d'un corps blanc, mais presque aussitôt un dépôt noir d'antimoine se fit remarquer. Ce dépôt noir augmentait au fur et à mesure qu'on amenait l'hydrogène antimonié en contact avec le chlorure de bore rendant impossible toute tentative de préparation d'un composé défini. Des essais répétés n'ayant pas donné de meilleurs résultats, nous avons finalement abandonné l'étude de cette réaction.

Chapitre II.

ACTION DU CHLORURE DE BORE SUR LE TRICHLORURE DE PHOSPHORE.

Le chlorure de bore se combine avec certains chlorures de métalloïdes en donnant des combinaisons doubles. D'après Moissan (19), le chlorure de soufre Cl_2S forme avec le chlorure de bore, un chlorure double solide à -23° . Entre le chlorure de bore et le pentachlorure de phosphore, il se formerait également d'après Tarible (20), une combinaison. Nous allons étudier dans la suite l'action du trichlorure de phosphore sur le chlorure de bore.

A la température du mélange réfrigérant neige carbonique-acétone, le trichlorure de bore comme le trichlorure de phosphore sont des liquides, leurs points de fusion étant respectivement de -107° et -92° . En mélangeant les deux liquides refroidis à -80° , il se forme un corps blanc qui reste solide, quand on laisse la température remonter à $+15^\circ$. De même à la température ordinaire en mélangeant le chlorure de bore au chlorure de phosphore, on obtient un corps solide blanc identique au premier. Si l'un des liquides est en excès, on l'enlève par distillation (voir fig. 4). On peut encore précipiter le même corps solide par action du chlorure de phosphore sur le chlorure de bore tous deux en solution dans le tétrachlorure de carbone. Le corps blanc peut être obtenu bien cristallisé en longues aiguilles en lui faisant subir une sublimation dans un tube de Watt à 2 étranglements (voir fig. 4).

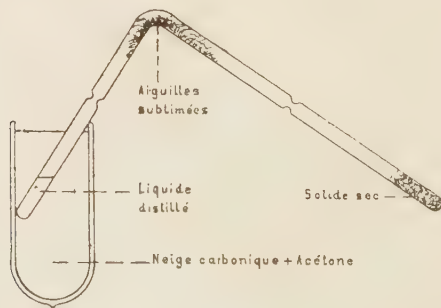


Fig. 4

Pour analyser le produit solide obtenu, on le décompose par l'eau et les acides formés sont fixés par la soude ou la potasse caustique. On dose le phosphore à l'état de pyrophosphate de magnésium, après l'avoir transformé en acide orthophosphorique par oxydation. Le chlore est dosé sous forme de chlorure d'argent. Le bore s'obtient par différence. On peut cependant faire une détermination directe par alcalimétrie (somme: deuxième acidité de l'acide phosphorique plus acide borique). Connaissant par le dosage gravimétrique la quantité d'acide phosphorique, on déduit la quantité d'acide borique. Cette méthode est cependant peu précise et ne donne guère qu'un ordre de grandeur.

Résultats des analyses:

Composition calculée pour la formule $\text{Cl}^3\text{B.PCl}^3$		trouvé		
Cl %	83,53	83,22	82,36	82,89
P %	12,18	12,23	12,91	11,13
B %	4,28	4,54	4,59	4,98

Le composé formé répond sensiblement à la formule $\text{Cl}^3\text{B.PCl}^3$. Il se produit avec dégagement de chaleur, est cependant peu stable et se dissocie facilement en chlorure de bore et chlorure de phosphore. Si on entraîne les produits de décomposition par un courant d'hydrogène, le chlorure de bore plus volatil part le premier et il reste à la fin presque exclusivement du chlorure de phosphore. La combinaison $\text{Cl}^3\text{B.PCl}^3$ est soluble dans le tétrachlorure de carbone et dans le trichlorure de phosphore et cette solubilité augmente en élevant la température. L'eau décompose violemment la combinaison avec un grand dégagement de chaleur. Il se forme de l'acide borique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphoreux. Avec les solutions alcalines caustiques, la décomposition est encore plus violente et on obtient les sels des acides déjà cités. A l'air libre la combinaison $\text{Cl}^3\text{B.PCl}^3$ se décompose lentement en dégageant d'épaisses fumées. Elle réagit avec certains corps organiques et notamment avec l'acétone en donnant des produits solides, visqueux ou liquides, selon la température de réaction.

Deuxième Partie

ÉTUDE DU BORE

INTRODUCTION.

Dans la littérature scientifique on trouve décrit différentes variétés de bore sous les noms de bore amorphe et de bore cristallisé.

Le bore amorphe a été isolé en 1808 par Gay-Lussac et Thénard (21) en réduisant au rouge l'anhydride borique au moyen de potassium. Depuis on a employé comme agents réducteurs de l'anhydride borique ou des borates les métaux sodium, magnésium, calcium, aluminium. De même on prépare du bore par action du carbone sur l'anhydride borique, le borax et d'autres composés oxygénés du bore. — On obtient du bore par électrolyse de l'acide borique; des borates de potassium, lithium, calcium, baryum, strontium; des bains formés d'anhydride borique de magnésie et de fluorure de magnésium, ou d'anhydride borique d'alumine et de cryolithe.

Par dissociation de composés borés, tels que bromure Br^3B , hydrure B^4H^{10} , sulfure S^3B^2 , nitrure NB , phosphure PB , Borure B^2Mg^3 , à températures élevées, il reste quelquefois du bore assez pur, les autres produits de dissociation et les impuretés étant volatisées.

Les composés halogénés du bore sont réduits par les métaux et par l'hydrogène avec formation du bore. Le fluorure de bore et le bromure de bore traité par du potassium; le chlorure de bore traité par l'hydrogène, le sodium, le potassium, le fer, le nickel, le mercure et amalgames, libèrent du bore.

Enfin, par action du sodium sur le sulfure S^3B^2 , du potassium sur l'acide fluoborique; du potassium ou du sodium sur le fluoborate de potassium; du magnésium sur le fluoborate de sodium, on obtient également du bore.

Ces méthodes de préparation fournissent du bore plus ou moins impur considéré généralement comme amorphe.

Le bore soi-disant cristallisé fut obtenu par Wöhler et Sainte-Claire Deville (14) en réduisant l'anhydride borique par l'aluminium. En 1858, ils décrivirent divers produits cristallisés: le bore graphitoïde, le bore adamantin, et une modification du bore adamantin. Mais les travaux de Wöhler (22), Hampe (23), Joly (24), Biltz (25), ont montré que ces produits cristallisés sont formés de borures d'aluminium B^2Al et $B^{12}Al$ de borocarbure d'aluminium de formule $B^{44}C^2Al^3$ ou $B^{48}C^2Al^3$ et d'alumine cristallisée.

Plus tard, dans les années 1902 et 1904, Kühne (26) fit breveter deux méthodes de préparation de bore cristallisé qu'il obtint en portant à l'incandescence soit un mélange de composés oxygénés du bore, d'aluminium et de soufre, soit un mélange d'anhydride borique d'aluminium et de chlorate de potassium. Mais les travaux de Hönigschmid (27) et de Biltz (28) ont montré que ces produits cristallisés sont formés de borures d'aluminium et d'alumine cristallisés.

En 1914, Ray (29), en chauffant du magnésium ou du sodium avec du bore, obtenu sur réduction de l'anhydride borique par le magnésium, croit avoir obtenu du bore cristallisé, d'après lui, ce dernier se forme également en chauffant à température élevée et dans le vide le borure B^2Mg^3 .

En dernier lieu, Giebelhausen (30) signale que le bore amorphe se dissout dans le fluorure de calcium en fusion ou le fluorure de baryum en fusion. La fusion du fluorure de calcium abandonne des cristaux bien formés, mais difficiles à isoler; le fluorure de calcium étant fort peu soluble.

On peut dire que le bore n'est connu avec certitude que sous la forme amorphe, les variétés cristallines décrites étant peu définies ou formées de borures et borocarbures d'aluminium.

Les préparations du bore étudiées fournissent rarement un produit pur. Aussi les propriétés de cet élément ont été étudiées à des corps renfermant comme impuretés des sous-oxydes de bore, du carbone, du silicium, de l'azote, des borures etc... Il résulte que les propriétés décrites sont souvent approchés quelquefois totalement inexacts.

Chapitre I.

PRÉPARATION DU BORE PAR RÉDUCTION DU CHLORURE DE BORE PAR L'HYDROGÈNE.

Introduction.

Déjà Dumas (31) en 1826 signale que l'hydrogène réduit le chlorure de bore; il y a formation d'acide chlorhydrique et de bore. Liebig, répétant les expériences de Dumas, ne trouve que des traces d'une substance brune.

Beaucoup plus tard, vers 1910, Besson et Fournier (32) trouvent qu'un mélange de chlorure de bore et d'hydrogène, soumis à l'action de l'étincelle électrique ou de l'effluve, fournit du bore amorphe.

Weintraub (1), en réduisant le trichlorure de bore par l'hydrogène au moyen de l'arc électrique ou d'un corps porté électriquement à l'incandescence a obtenu du bore compact et poudreux d'une pureté presque parfaite. Les expériences de Weintraub furent répétées par Kroll (2) avec succès, il obtint un produit amorphe titrant en moyenne 98,8% de bore.

Récemment Warth (33), Parravano et Mazzetti (34) ont remplacé l'arc par un filament de tungstène ou de fer chauffé le premier à 1500°, le second à 900°.

Voulant préparer du bore pur, il nous a semblé que la méthode de réduction du chlorure de bore par l'hydrogène, que nous employerons dans la suite, répond tout à fait à nos aspirations.

Préparation du bore par dépôt sur filaments incandescents.

Un mélange de chlorure de bore et d'hydrogène passe dans un ballon sur un filament porté à l'incandescence. Au contact du filament il y a réaction:



Le bore libéré se dépose sur le filament, les autres produits de réaction notamment l'acide chlorhydrique sont entraînés par le courant gazeux. L'excès de chlorure de bore est condensé et réutilisé.

Pour nos essais, nous avons employé du chlorure de bore préparé et purifié par nous-mêmes, et du chlorure de bore provenant de Kahlbaum. L'hydrogène employé était de l'hydrogène industriel électrolytique purifié.

Appareillage: L'appareil que nous avons utilisé pour la préparation du bore se compose d'une bombe à hydrogène rattachée à un tube de platine chauffé au rouge par la flamme d'un bec de gaz. A ce tube se rattachent successivement deux barboteurs pyrex contenant de l'acide sulfurique concentré, soudés à des tubes sécheurs contenant de l'anhydride phosphorique. Puis vient un tube barométrique plongeant dans du mercure et communiquant d'une part avec un barboteur plongeant dans l'air liquide. Ce barboteur est soudé à des tubes contenant du chlorure de bore liquide maintenu à basse température. Une soudure réunit ces tubes à l'une des deux tubulures latérales d'un ballon pyrex d'environ trois litres de contenance. Ce ballon qui constitue l'appareil de préparation proprement dit, porte outre les tubulures latérales, deux autres tubulures verticales à sa partie inférieure et distantes l'une de l'autre de quelques centimètres. Dans chacune des deux tubulures verticales, s'engage un bouchon de caoutchouc recouvert à sa partie supérieure d'une couche de mercure. Les deux bouchons sont traversés chacun par une tige de cuivre de quatre millimètres de diamètre. Chaque tige de cuivre porte à l'extrémité engagée dans le ballon une pointe de molybdène ou de tungstène de un à deux millimètres de diamètre. Les deux pointes en métal réfractaire sont réunies par un filament de molybdène ou de tungstène tendu généralement verticalement et ayant environ un dixième de millimètre de diamètre sur plus de dix centimètres de long. Les extrémités des tiges en cuivre sortant du ballon sont reliés au courant du secteur par l'intermédiaire d'un interrupteur et d'une résistance variable supportant de 0,5 à 40 ampères. Tout l'extérieur du ballon est recouvert d'une couche d'ouate humide permettant d'obtenir un refroidissement uniforme de la paroi du ballon par circulation d'eau. L'eau, arrivant moyennant un serpentin de plomb au haut du ballon sous la couche d'ouate, suit les parois du ballon et se rassemble dans une casserole placée immédiatement en dessous.

La deuxième tubulure latérale du ballon est soudée à des tubes condenseurs refroidis par le mélange réfrigérant neige carbonique — acétone. Puis un tube barométrique, plongeant dans du mercure contenu dans un flacon Woulf, fait joint contre l'atmosphère extérieure.

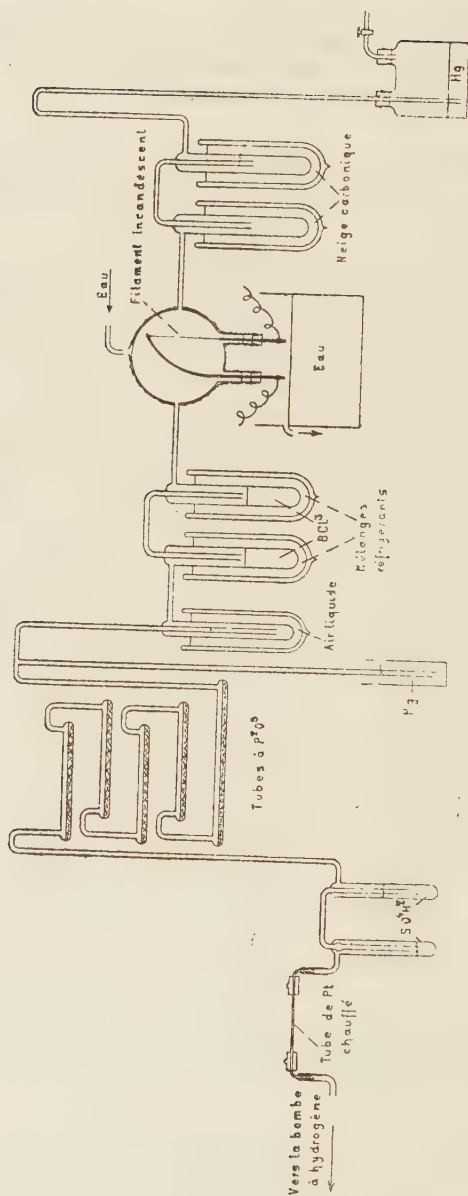


Fig. 5

Mode opératoire: L'appareil étant monté comme l'indique la fig. 5, on remplace l'air qu'il renferme par de l'hydrogène, en y faisant d'abord le vide à l'aide d'une trompe et en le lavant ensuite moyennant un courant d'hydrogène maintenant une légère surpression à l'intérieur de l'appareil. L'hydrogène sortant de la bombe, traverse le tube de platine chauffé au rouge où les traces d'oxygène se combinent à l'hydrogène pour former de l'eau. L'hydrogène humide passe ensuite dans les tubes contenant de l'acide sulfurique et de l'anhydride phosphorique et traverse le barboteur refroidi par l'air liquide où il abandonne toute son eau. L'hydrogène purifié traverse ensuite le tube barométrique, passe sur le chlorure de bore et entraîne une partie dans le ballon de préparation. Au contact du filament de tungstène ou de molybdène, porté à des températures apparentes variant de 1000 à 1800°, le chlorure de bore est réduit par l'hydrogène en bore et acide chlorhydrique. Le bore se dépose sur le filament; le dépôt augmentant la température du filament, tend à diminuer. Pour la maintenir à peu près constante, on augmente l'intensité du courant au moyen de la résistance variable. C'est ainsi qu'il nous a fallu pour maintenir le filament à une température apparente de 1400° environ 2 ampères au commencement et 18 ampères après 10 heures de marche. La réaction ayant eue lieu les produits volatils formés et le chlorure de bore non réagi sont entraînés par le courant d'hydrogène dans les flacons condenseurs refroidis par le mélange réfrigérant neige carbonique — acétone où à —80° le chlorure de bore se condense, tandis que l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sortent de l'appareil par le flacon Woulf. Le chlorure de bore condensé est réutilisé.

Résultats: Le bore commence à se déposer sur le filament vers la température apparente de 1100°. Une augmentation de cette température favorise le dépôt de l'élément. Les baguettes de bore obtenues par cette méthode ont en général huit à quatorze centimètres de longueur et deux millimètres de diamètre. Le fil de Tungstène ou de molybdène formant support au bore n'ayant en général qu'un dixième de millimètre de diamètre, paraît intact, comme nous l'ont montré des coupes transversales du filament (fig. 10). Le bore compact déposé sur le filament est de couleur noirâtre, brillante dans sa cassure; quelquefois il est difficile, à séparer du filament. Un filament de tungstène d'un dixième de millimètre de diamètre et de dix centimètres de longueur pèse 0 gr. 016. Le poids du bore déposé sur ce filament, porté pendant sept heures de marche à 1500°, est de 0 gr. 885; l'intensité du courant variant de 1 à 20 ampères.

Dans cet échantillon le tungstène se chiffre donc à environ 1,8%. En général on arrive à des échantillons, ne contenant pas plus que 95% à 97% de bore.

En somme cette méthode de préparation du bore par dépôt sur filament incandescent, nous a fourni des échantillons relativement purs contenant jusqu'à 98% de bore.

Remarque: Au cours de nos expériences, nous sommes arrivé à remplacer le filament métallique par une baguette de bore préparée par la méthode à l'étincelle que nous décrirons dans la suite.

Bore produit par l'étincelle.

Le principe de la préparation du bore est toujours le même. On réduit le chlorure de bore par l'hydrogène au moyen de l'étincelle électrique jaillissant entre les extrémités de deux électrodes de tungstène, de molybdène, de cuivre ou de bore. Le bore se dépose sur ces électrodes ou est projeté contre la paroi de l'appareil de préparation.

Appareil: L'appareil qui nous a servi pour la préparation du bore au moyen de l'étincelle revient à celui décrit précédemment, exception faite pour l'appareil de préparation proprement dit, qui présente diverses modifications suivant la nature des électrodes ou la puissance employée.

Pour les faibles puissances de l'ordre du demi-kilowatt, nous avons utilisé comme générateur d'étincelle un appareil Beaudouin à haute fréquence. Dans ce cas où nous avons utilisé

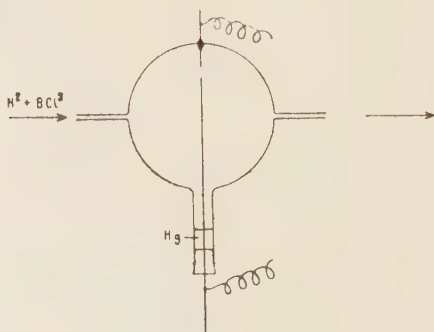


Fig. 6

des électrodes de molybdène ou de tungstène d'environ un millimètre de diamètre, l'appareil de préparation proprement dit se compose généralement d'un ballon en pyrex à deux tubulures latérales (fig. 6). La partie supérieure du ballon porte une électrode fixe soudée. L'électrode inférieure mobile traverse un

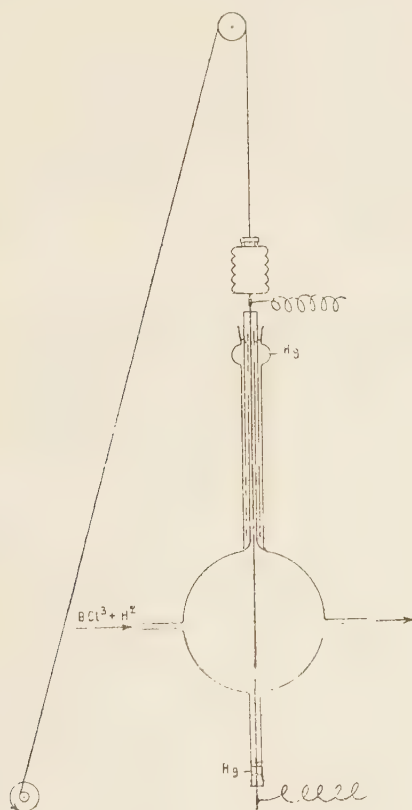


Fig. 7

bouchon caoutchouc recouvert à la partie supérieure d'une couche de mercure. Le bouchon s'engage dans une troisième tubulure que porte le ballon à sa partie inférieure.

Pour les électrodes trop grosses ou ne se soudant pas au verre, on utilise un ballon tout à fait identique à celui décrit

pour la préparation du bore par dépôt sur filament (voir page 41), les tiges d'amenées de courant, dont l'une est mobile, servant d'électrodes.

Enfin pour les puissances notables de l'ordre de trois kilowatts, nous avons utilisé une puissante installation d'étincelles. La grande puissance et le danger présenté par une telle installation, nous fit adopter un appareil de préparation composé d'un ballon pyrex d'environ 5 litres de capacité avec deux tubulures latérales (fig. 7). L'électrode inférieure fixe, plonge verticalement dans le ballon. L'électrode supérieure mobile est entourée d'une cloche en cuivre plongeant dans du mercure contenu entre deux tubes cylindriques soudés au ballon. Un système de poulie fonctionnant comme levier permet de soulever ou d'abaisser l'électrode à volonté.

Mode opératoire: Le mode opératoire est analogue à celui décrit précédemment (voir page 42). Un mélange d'Hydrogène et de chlorure de bore traverse le ballon où entre l'extrémité de deux électrodes distantes de quelques millimètres éclatent des étincelles. Le bore formé se dépose en partie sur les électrodes. Le dépôt incandescent augmentant lentement, nécessite un réglage fréquent de la distance d'éclatement.

Résultats: Le bore déposé sur les électrodes est en général très pur. L'analyse a pu être faite après attaque à l'acide nitrique en tube scellé vers 120°. Le bore transformé quantitativement en acide borique, a été dosé en présence de glycérine, soit directement, soit après entraînement, sous forme d'éther borique par une solution de soude ou de baryte dont le titre a été déterminé préalablement au moyen de borax. Trois échantillons ont donné: 99,2, 99,6, 98,8% de bore. Les impuretés n'étant pas dosables, il semble que notre produit soit d'une pureté satisfaisante.

L'analyse spectrale a montré quelques raies du silicium et des métaux des électrodes. La teneur en impureté ne doit pas excéder 1%.

En employant des électrodes en cuivre avec pointes de bore (fig. 8), comme nous l'avons fait, on peut préparer du bore exempt d'impuretés métalliques. Les baguettes de bore obtenues ont quelquefois jusqu'à 10 centimètres de longueur et quelques millimètres d'épaisseur et se présentent sous la forme com-

pacte de couleur noire brillante à aspect métallique. Le bore recueilli sur la paroi du ballon est formé d'une poudre noire légère terne.

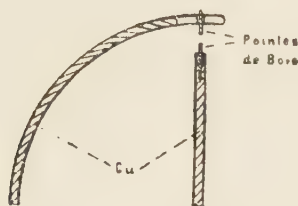


Fig. 8

Le rendement en courant est essentiellement variable. Avec une puissance de 300 watts, nous avons obtenu en trois heures en opérant avec le générateur d'étincelle Beaudouin, environ 0 gr. 5 de métalloïde.

En opérant avec la puissante installation d'étincelle pendant six heures, nous avons obtenu environ 1 gr. 5 de bore.

Le rendement en bore par rapport au chlorure de bore utilisé, s'élève en général à environ 70%.

Chapitre II.

PROPRIETES DU BORE.

Introduction.

Le bore obtenu par la méthode de préparation que nous avons décrit précédemment se présente soit sous forme d'une poudre noire terne, quelquefois légèrement brunâtre (oxydation), soit sous forme de morceaux compacts noirs brillants à aspect métallique.

Le bore obtenu sous la forme poudreuse paraît amorphe comme l'ont montré les spectres Debye-Scherrer obtenus par M. Hocart. L'étude de cette variété de bore ayant déjà été faite par divers savants notamment par Weintraub (35) et Kroll (2), nous ne revenons plus sur ce sujet.

Au contraire, nous étudierons dans la suite quelques propriétés de bore compact que nous avons préparé et qui possède une structure cristalline.

Propriétés physiques.

Les spectres Debye-Scherrer (fig. 9) obtenus en collaboration avec M. Hocart (36) montrent pour tous les échantillons une

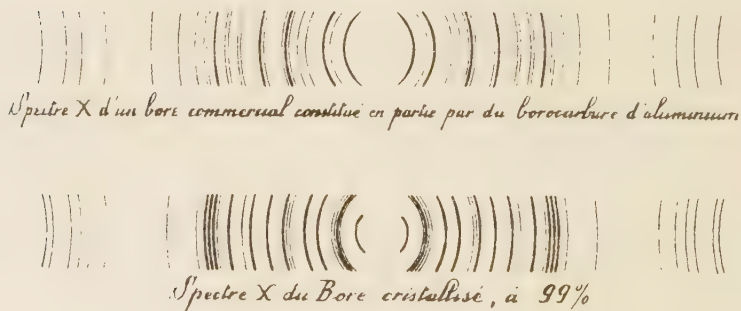


Fig. 9

vingtaine de raies principales ne pouvant être attribuées qu'au bore. Deux provenaient du collimateur du spectrographe et deux

ou trois du métal des électrodes. Ces dernières sont plus intenses dans le cas du tungstène (P. A. 184) que dans celui du molybdène (P. A. 96). Les mesures faites sur les raies semblent indiquer un réseau hexagonal. Ce bore cristallisé de couleur noirâtre peut se polir au carborundum, il présente alors l'aspect métallique, son éclat rappelant celui du chrome avec des reflets plus sombre. La surface attaquée par l'eau régale à chaud et examinée au microscope métallographique, montre l'existence de couches concentriques ondulées, mais non de cristaux bien nets (fig. 11).

Densité: Tous les travaux publiés relatifs à la densité du bore se rapportent à du bore considéré comme amorphe.

Richards (37) mesure la densité $d^{20} = 2,34$ pour du bore de Weintraub, Warth (33) indique 2,3 comme densité de son bore déposé sur filament, Kroll (2) trouve pour son bore amorphe pulvérulent à 98,8% de bore, $d^{18} = 1.734$.

Nous avons déterminé la densité de notre bore cristallisé au moyen de la méthode de flottement. Nous avons préparé un mélange liquide d'iodure de méthylène et de benzène ayant la même densité que notre bore à étudier et nous avons déterminé ensuite la densité du mélange liquide. Nous avons trouvé en moyenne

$$d^{20} = 2,33 \pm 0,01$$

Les différences entre plusieurs déterminations atteignent près de 1%, nous les attribuons surtout à des occlusions de gaz ou à des creux dans les échantillons de bore soumis à l'expérience.

Comme on le voit, le chiffre 2,33 se rapproche beaucoup de celui déterminé par Richards à un échantillon de bore Weintraub et de celui de Warth, déterminé à un échantillon de bore déposé sur filament incandescent; les deux échantillons étant constitués de bore compact. Au contraire, la densité de nos échantillons diffère de beaucoup de celle indiquée par Kroll pour son bore pulvérulent. Aussi nous nous sommes demandés si les échantillons de bore Weintraub et Warth ne sont pas eux aussi constitués par du bore cristallisé. Nous n'avons pas encore pu éclaircir cette question n'ayant pas pu obtenir d'échantillon de ces savants.

Dureté: Le bore fondu amorphe obtenu par Weintraub est très dur; il raye tous les corps, exception faite du diamant. De même le bore de Warth est plus dur que le saphir. D'après

Hocart (36) la dureté de notre bore cristallisé serait de 9. (Echelle de Mohs.)

Ici encore, il y a pour ainsi dire concordance de dureté pour ces trois échantillons de bore de provenance différente.

Fusion: La fusion du bore fut réalisée pour la première fois en 1911 par Weintraub dans un four à arc de mercure dans le vide. Richards indique 2800° comme point de fusion du bore. Tiede et Birnbräuer (38) en fondant du bore dans leur four à rayons cathodiques trouvent une température de fusion d'env. 2200°. La valeur la plus probable est d'après Gürtler et Pirani (39) voisine de 2400°. D'après Podszus (40) on n'observe pas de fusion du métalloïde en faisant jaillir un arc électrique entre deux filaments du bore.

Nous avons pu réalisé la fusion du bore cristallisé, soit en chauffant celui-ci par résistance électrique dans une atmosphère d'hydrogène, soit en faisant jaillir une étincelle entre deux baguettes de bore distantes de moins de trois millimètres, dans une atmosphère de chlorure de bore et d'hydrogène.

Pour fondre par résistance électrique une baguette de bore d'environ deux millimètres de diamètre; il faut compter une intensité d'environ quarante ampères.

Par la méthode à l'étincelle, il nous a fallu une puissance d'environ trois kilowatts. Voici comment dans ce cas, nous avons opéré.

Nous avons préparé du bore comme d'habitude en décomposant le chlorure de bore par l'hydrogène au moyen de l'étincelle. Le bore se dépose sur les électrodes, qu'on est obligé d'écarter continuellement pour éviter un court circuit. Si on laisse du bore se déposer sur les électrodes jusqu'à ce que les extrémités se touchent presque (quelques dixièmes de millimètre d'écartement) on observe tout d'un coup une luminescence verdâtre dans tout le ballon de préparation, l'étincelle bruyant avant l'apparition de ce phénomène ne se fait presque plus entendre. Les pointes de bore se touchant presque sont alors portées à une telle incandescence que le bore commence à fondre; par cette fusion la distance croît entre les deux pointes de bore qui s'aplatissent. Quand la distance d'écartement est passée par ce phénomène à env. trois millimètres, on peut observer une belle coupole de fusion et l'étincelle reprend son bruit ordinaire; la luminescence verdâtre cesse; du bore vient de nouveau

se déposer sur la coupole de fusion; l'écartement entre les pointes de bore diminuant, tout d'un coup la fusion recommence comme précédemment. On obtient ainsi des baguettes de bore fondu, formées de vagues troncs de cône superposés. Nous avons essayé de mesurer la température de fusion du bore à l'aide d'un pyromètre optique à disparition du filament. Nous avons trouvé de cette façon le chiffre approché de 1900° comme température apparente de fusion mesurée à travers la paroi du ballon. Dans ces mesures, nous étions surtout gênés par le dépôt noir de bore pulvérulent à la paroi du ballon. Aussi la température ainsi mesurée ne correspond nullement à la température de fusion du bore cristallisé.

Conductibilité électrique: Nous n'avons pas fait jusqu'ici des mesures précises concernant cette propriété. Nous avons simplement constaté qu'à la température ordinaire le bore est mauvais conducteur de l'électricité tandis qu'au rouge il conduit bien le courant.

Propriétés chimiques.

Le bore pur cristallisé chauffé jusqu'à 1000° dans un courant d'hydrogène en présence d'or ou de cuivre, n'attaque pas ces métaux.

Le métalloïde au rouge se combine au chlore, il y a formation de chlorure de bore.

Du bore cristallisé chauffé à 800° dans un courant d'oxygène y brûle d'abord, puis se recouvre d'une couche d'anhydride borique, arrêtant la réaction. Cette couche ne s'enlève que très difficilement par entraînement à la vapeur d'eau. Aussi nous avons renoncé pour cette raison à la méthode d'abord envisagée de dosage du bore par combustion.

A froid, l'eau régale et l'acide nitrique ne semblent pas attaquer le bore. A chaud l'attaque du métalloïde se fait très lentement. En tube scellé au contraire le bore cristallisé s'attaque assez rapidement par l'eau régale ou l'acide nitrique à la température d'env. 120° . L'attaque est complète et le bore est transformé quantitativement en acide borique.

AUTRES ÉCHANTILLONS DE BORE EXAMINÉS.

Bore cristallisé Kahlbaum et Merck:

Les importantes maisons de produits chimiques Kahlbaum et Merck vendent sous le nom de bore cristallisé un produit

à l'aspect noir brillant. Plusieurs analyses faites ont montré que ce bore cristallisé renferme entre 12,6% et 13,9% d'aluminium. Monsieur Hocart a montré que pour ce bore le spectre Debye-Scherrer obtenu par la méthode des poudres diffère de celui du bore cristallisé que nous avons préparé (fig. 9). Des études cristallographiques lui ont montré en outre que ce bore Merck ou Kahlbaum est formé d'au moins deux sortes de cristaux, dont les uns sont identiques avec le borocarbure d'aluminium décrit par Biltz (25).

Bore fondu de Weintraub:

Un échantillon de ce bore de couleur noire brillante possède une structure cristalline; les cristaux étant notablement plus gros que ceux du bore que nous avons préparé.

Bore Philips:

La Société Philips a eu l'obligeance de nous offrir un échantillon de bore obtenu par dissociation du tribromure au contact d'un filament de tungstène d'env. 15/100 de millimètre de diamètre maintenu à l'incandescence (41). Le métalloïde ainsi obtenu se présente sous la forme de petits cylindres de plus de 10 mm. de hauteur et de 1,8 mm. de diamètre. Il a été soumis à l'analyse des rayons X sous sa forme primitive sans qu'il ait été nécessaire de le pulvériser. En ce qui concerne le bore, le spectre obtenu est identique à celui du bore à 99% mais le noyau central en tungstène ne signale sa présence par aucune raie.

Bore électrolytique d'Andrieux (42):

Ce bore pulvérulent de couleur noire, obtenu par électrolyse à 1150° d'un bain de composition ($2B_2O_3 + Mg\ O + F_2Mg$), soumis à l'analyse des rayons X dans les mêmes conditions que les échantillons précédents ne nous a donné aucune structure cristalline.

Il paraît amorphe comme le bore pulvérulent que nous avons obtenu par réduction du chlorure de bore par l'hydrogène.

MÉTHODES D'ANALYSE DU BORE CRISTALLISÉ ET DES PRODUITS DÉSIGNÉS SOUS LE NOM DE BORE CRISTALLISÉ.

Attaque des produits:

Les divers échantillons de bore cristallisé, et les produits désignés sous le nom de bore cristallisé sont attaqués en tube

scellé à 120° par un excès d'eau régale ou mieux d'acide nitrique. L'attaque des produits une fois commencée se poursuit rapidement et le bore est transformé quantitativement en acide borique.

Dosage du bore:

L'attaque étant complète, on transvase le contenu du tube scellé dans un erlenmeyer et on passe au dosage du bore suivant les indications données par Kroll (2). — Dans le cas, où le bore est pur ou qu'il ne renferme pas d'impuretés gênantes, on dose l'acide borique directement par une solution de soude ou de baryte dont le titre a été déterminé préalablement au moyen de borax. — Dans le cas où le bore est très impur ou qu'il renferme des impuretés gênantes, on sépare d'abord l'acide borique de ces impuretés en l'entraînant sous forme d'éther borique et on dose ensuite l'acide borique entraîné par une solution de soude titrée, méthode très voisine de celle utilisée par Binet du Jassonneix dans son travail sur les borures (43).

Dosage des impuretés:

Les impuretés sont dosés dans le résidu, après entraînement de l'acide borique sous forme d'éther borique, par les méthodes habituelles.

CONCLUSION.

En résumé voici les principaux résultats obtenus:

- 1° Le tétrachlorure de carbone ne réagit pas directement sur l'anhydride borique. Il n'y a réaction que lorsque le tétrachlorure se décompose au rouge en chlore, carbone et autres chlorures. Dans ces conditions, c'est le charbon et le chlore qui interviennent.
- 2° Vers la température de 700° le chlore se combine au bore de l'alliage bore-aluminium-cuivre avec mise en liberté de cuivre métallique et formation de chlorure de bore. A côté, on obtient aussi les chlorures de cuivre et d'aluminium anhydrides. Cette méthode de préparation du chlorure de bore a l'avantage de donner presque toujours un produit exempt de chlore et l'inconvénient de fournir des chlorures de cuivre et d'aluminium en assez grande quantité, bouchant souvent la sortie du tube de réaction.
- 3° La préparation du chlorure de bore à partir de bore et chlorures métalliques présente peu d'intérêt pratique. En chauffant vers 1000° les chlorures Cl^2Ni , Cl^2Co , Cl^2Cu , Cl^3Fe , Cl^3Cr , avec un excès de bore de Moissan on obtient un bon rendement en chlorure de bore. Il y a réaction lorsqu'il y a dissociation du chlorure métallique.
- 4° En mélangeant à -80° du chlorure de bore et de l'hydrogène arsénié, on constate la formation d'un corps solide peu stable de composition Cl^3B . AsH^3 dont les principales propriétés ont été étudiées.

Dans les mêmes conditions, l'hydrogène antimonié, en présence de chlorure de bore, donne naissance à une combinaison beaucoup moins stable qui n'a pu être étudiée.
- 5° Le trichlorure de phosphore, en présence de chlorure de bore donne naissance, dans les conditions expérimentales indiquées, à un composé de formule Cl^3B . PCl^3 dont certaines propriétés ont été étudiées.

6° Du bore pur compact titrant jusqu'à 99,6% de bore a été préparé par réduction du chlorure de bore par l'hydrogène au moyen de l'étincelle ou d'un filament incandescent.

7° Les spectres Debye-Scherrer, obtenus en collaboration avec M. Hocart, ont montré que ce bore pur est indiscutablement cristallisé et très probablement dans le système hexagonal. Il en est de même pour certains autres bores, considérés jusqu'à présent comme amorphes. D'autres propriétés du bore cristallisé ont été déterminées et ont été trouvées différentes de celles du bore amorphe.

Enfin, des produits vendus dans le commerce sous le nom de bore cristallisé renferment le métalloïde presque uniquement sous la forme de combinaisons.

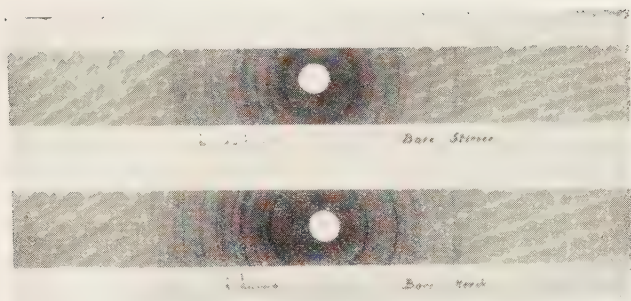


Fig. 9

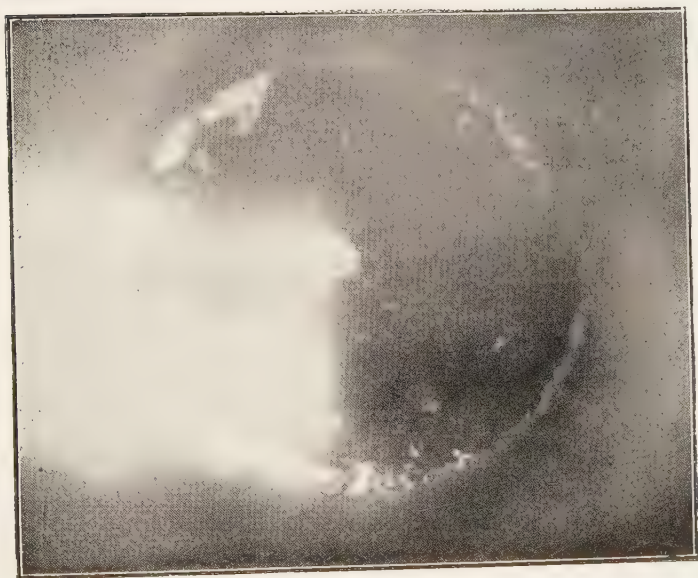


Fig. 10 — G 40

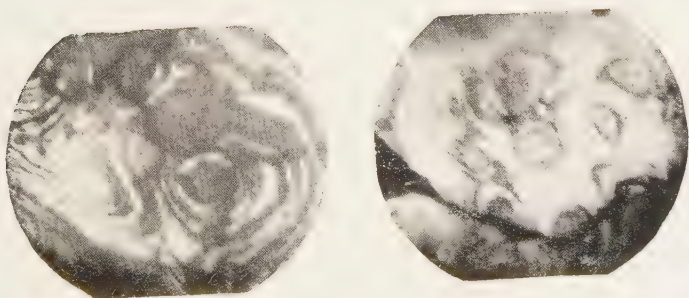


Fig. 11 — G 100

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

- (1) *Weintraub.* — Transactions of the American Electro-chemical Society, 1909, tome 16, pages 165 et suivantes.
- (2) *Kroll.* — Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1918, Tome 102, page 22 et suivantes.
- (3) *Davy.* — Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1809, tome 99, page 75.
- (4) *Gmelin.* — Handbuch der anorganischen Chemie, Leipzig-Berlin, 1926, le Bore, pages 118 et suivantes.
- (5) *Quantin.* — Comptes rendus, 1887, tome 104, page 223.
- (6) *Meyer.* — Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1887, tome 20, page 683.
- (7) *Camboulives.* — Comptes rendus, 1910, tome 150, p. 176.
- (8) *Lorenz.* — Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1888, tome 247, page 226 et suivantes.
- (9) *Despretz.* — Annales de chimie et de physique, 1826, tome 33, page 442.
- (10) *Hoffmann.* — Zeitschrift für anorganische Chemie, 1910, tome 66, page 379 et suivantes.
- (11) *Mazzetti, Carli.* — Chemisches Zentralblatt, 1923, tome 3, page 1543.
- (12) *Marsden.* — Journal of the Chemical Society, London, 1880, tome 37, page 672.
- (13) *Moissan.* — Traité de chimie minérale, Paris, 1906, tome 5, page 11.
- (14) *Wöhler, Sainte-Claire Deville.* — Annales de Chimie et de Physique, 1858, tome 52, page 63 et suivantes.
- (15) *Moissan.* — Annales de Chimie et de Physique, 1895, tome 6, page 315.
- (16) *Martius.* — Annalen der Chemie und Pharmacie, 1859, tome 109, page 80.
- (17) *Berzelius.* — Poggendorf: Annalen der Physik und Chemie, 1824, tome 2, page 148.
- (18) *Besson.* — Comptes rendus, 1890, tome 110, page 517.
- (19) *Moissan.* — Comptes rendus, 1892, tome 115, page 206.
- (20) *Tarible.* — Comptes rendus, 1893, tome 116, page 1524.
- (21) *Gay-Lussac, Thénard.* — Annales de Chimie, 1908, tome 68, page 169.
- (22) *Wöhler.* — Justus Liebigs Annalen der Chemie 1867, tome 141, page 268.

- (23) *Hampe*. — Justius Liebig's Annalen der Chemie, 1876, tome 183, page 75.
- (24) *Joly*. — Comptes rendus, 1883, tome 97, page 456.
- (25) *Biltz*. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1910, tome 43, page 297 et suivantes.
- (26) *Kühne*. — Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Leipzig-Berlin, 1926, le Bore, page 18.
- (27) *Hönigschmid*. — Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Leipzig-Berlin, 1926, le Bore, page 18.
- (28) *Biltz*. — Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1908, tome 41, page 2640.
- (29) *Ray*. — Journal of the Chemical Society, 1914, tome 105, page 2162.
- (30) *Giebelhausen*. — Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1915, tome 91, page 262.
- (31) *Dumas*. — Annales de chimie et de physique, 1926, tome 31, page 436.
- (32) *Bessons, Fournier*. — Comptes rendus, 1910, tome 100, page 872.
- (33) *Warth*. — Chemical Abstracts, 1923, page 3116.
- (34) *Parravano, Mazetti*. — Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 1923, tome 42, page 821.
- (35) *Weintraub*. — Transactions of the American Electro-chemical Society, 1909, tome 16, page 165; Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1911, tome 3, page 299.
- (36) *Hackspill, Hovart, Stieber*. — Comptes rendus, 1931, tome 193, page 776.
- (37) *Richards*. — Journal of the American Chemical Society, 1915, tome 37, page 1646.
- (38) *Tiede, Birnbräuer*. — Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1914, tome 87, pages 143-166.
- (39) *Gürtler, Pirani*. — Zeitschrift für Metallkunde, 1919, tome 61, page 3.
- (40) *Podszus*. — Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1917, tome 99, page 131.
- (41) *Van Arkel*. — Chemisches Zentralblatt, 1927, tome 1, p. 1880.
- (42) *Andrieux*. — Annales de Chimie, 1929, tome 12, page 455.
- (43) *Binet du Jassonneix*. — Comptes rendus, 1904, tome 139, page 1210.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

MESURE DE LA TEMPÉRATURE DE FUSION DES ÉLÉMENTS TRÈS RÉFRACTAIRES

Paris, le 27 juin 1933

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Signé: C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur

de l'Académie de Paris,

Signé: S. CHARLÉTY.

